



(11) **EP 3 299 515 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
28.03.2018 Patentblatt 2018/13

(51) Int Cl.:
D06M 16/00 ^(2006.01) **D06P 5/22** ^(2006.01)
D06M 101/36 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16020353.5**

(22) Anmeldetag: **26.09.2016**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(71) Anmelder: **Textilcord Steinfort S.A.**
8452 Steinfort (LU)

(72) Erfinder:
• **MÜLLER, Bernhard**
2500 Baden (AT)

• **HERRERO ACERO, Enrique**
1190 Wien (AT)
• **VECCHIATO, Sara**
3430 Tulin (AT)
• **GÜBITZ, Georg**
8047 Hart bei Graz (AT)

(74) Vertreter: **Werner, Patrick**
Leinweber & Zimmermann
Rosental 7
80331 München (DE)

(54) **TEXTILER KÖRPER AUFWEISEND AROMATISCHE POLYAMIDE, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG DES VERFAHRENS**

(57) Die Erfindung betrifft einen aromatische Polyamide aufweisenden textilen Körper mit einer erhöhten Konzentration an Carboxylgruppen an der Oberfläche der aromatischen Polyamide für die Bindung von Farb-

stoffen. Die Erhöhung der Carboxylgruppen-Konzentration erfolgt durch die Behandlung des textilen Körpers mit einer Oxidoreduktase, bevorzugt einer Laccase, gegebenenfalls in Anwesenheit von Mediatoren.

EP 3 299 515 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen aromatische Polyamide aufweisenden textilen Körper mit einer erhöhten Konzentration an Carboxylgruppen an der Oberfläche der aromatischen Polyamide, ein Verfahren zur Bereitstellung eines derartigen textilen Körpers sowie die Verwendung dieses Verfahrens als Vorbehandlung eines aromatische Polyamide aufweisenden textilen Körpers vor einer chemischen Ausrüstung, insbesondere vor einer Färbebehandlung.

[0002] Fasern, Gewebe und andere textile Körper, die aromatische Polyamide, auch Aramide genannt, enthalten, finden in verschiedensten textilen und technischen Bereichen aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften breite Anwendung. Insbesondere kommen diese in Schutz-, Sicherheits-, Militär- oder Rennbekleidung zum Einsatz, wo hohe Temperatur- und Brandbeständigkeit, hohe spezifische Reiß- und Zugfestigkeit oder auch Chemikalienbeständigkeit gefordert werden. Während para-Aramide (bekannt unter Markennamen wie Kevlar® oder Twaron®) zumeist in technischen Anwendungen eingesetzt werden, findet man im textilen Bereich überwiegend meta-Aramide (bekannt unter Markennamen wie Nomex® oder Conex®) in Verwendung.

[0003] Als wesentlicher Nachteil, insbesondere für Anwendungen im Schuttextilienbereich, ist die schlechte Färbbarkeit der Aramide zu nennen, bedingt durch ihre hohe Kristallinität und ihren inerten Oberflächencharakter bzw. durch das Fehlen einer ausreichenden Menge an polaren funktionellen Gruppen an der Aramid-Oberfläche, an die Farbstoffe wie Reaktiv- oder Küpenfarbstoffe gebunden werden können. Derartige Farbstoffe sind nicht nur in mannigfaltigen Farbtönen verfügbar, sondern zeichnen sich auch durch hohe Wasch- und Lichtechtheiten aus.

[0004] Die Anfärbung von Aramiden erfolgt derzeit - wie beispielsweise in der KR 100762851 B1 beschrieben - häufig mit kationischen Farbstoffen bei höherer Temperatur sowie unter Einsatz bestimmter Carriersubstanzen wie beispielsweise Benzaldehyd, Acetophenon oder Benzylalkohol, die die Diffusion der Farbstoffe in die Faser erheblich beschleunigen sollen. Als Nachteile dieser Methode sind jedoch die toxikologische und ökologische Bedenklichkeit mancher Carriersubstanzen und Farbstoffe sowie die eingeschränkte Farbpalette zu nennen. Darüber hinaus können im Fall von Mischgeweben wie beispielsweise Aramid/Viskose die harschen Färbebedingungen zu einer Schädigung bzw. zum unerwünschten Abbau des Viskosefaseranteils führen.

[0005] Eine in der Literatur häufig beschriebene Methode zur Aktivierung der Aramidfaser Oberfläche ist die Behandlung der Fasern mittels Plasma. Dies führt jedoch aufgrund des hohen

[0006] Energieeintrages zu einer unerwünschten Schädigung und einer damit verbundenen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Faser wie beispielsweise ihrer Festigkeit (M. Clark: Handbook of Textile and Industrial Dyeing, Volume 2: Applications of Dyes, Woodhead Publishing Limited, 2011).

[0007] Alternativ zur Badfärbung wurden Spinnfärbverfahren für Aramid entwickelt. EP 2633105 B1 beschreibt beispielsweise das Einspinnen eines organischen Farbpigments direkt im Herstellungsprozess der Aramidfasern. Die bereits im Faserherstellungsprozess getroffene Farbfestlegung bedeutet allerdings bei einer Vielzahl an Farbtönen erhöhten Apparatur- und Reinigungsbedarf in der Faserproduktion und geringere Gestaltungsflexibilität bei der textilen Weiterverarbeitung, insbesondere für Tarndrucke.

[0008] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen textilen Körper aufweisend aromatische Polyamide derart weiterzubilden, dass seine nachfolgende Behandelbarkeit mittels chemischer Ausrüstung, insbesondere seine Färbbarkeit mit konventionellen Farbstoffen wie beispielsweise Reaktivfarbstoffen oder Küpenfarbstoffen ermöglicht wird oder - bei Verwendung von kationischen Farbstoffen - der Einsatz von Zusatzstoffen wie Carriersubstanzen zumindest eingeschränkt, wenn nicht vermieden werden kann. Dies soll geschehen, ohne die Struktur des textilen Körpers zu schädigen und seine mechanischen Eigenschaften negativ zu beeinflussen.

[0009] Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch die Bereitstellung eines textilen Körpers aufweisend aromatische Polyamide dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration von Carboxylgruppen an der Oberfläche der aromatischen Polyamide gemessen nach der Toluidine Blue O Methode (TBO) wenigstens $0,2 \text{ nmol/mm}^2$, bevorzugt wenigstens $0,4 \text{ nmol/mm}^2$, besonders bevorzugt wenigstens $0,6 \text{ nmol/mm}^2$ beträgt.

[0010] Der erfindungsgemäße textile Körper, beispielsweise eine Faserstruktur, zeichnet sich somit dadurch aus, dass die Konzentration von Carboxylgruppen erheblich höher ist als die standardmäßig bei kommerziell vertriebenen Aramidfasern bestehende Konzentration (im Bereich $0,11 \text{ nmol/mm}^2$, Null-Referenz), wobei zugleich die Faser Oberfläche keiner rasterelektronisch feststellbaren Schädigung im Vergleich zu Standard-Aramidfasern unterliegt. Die Konzentration der Carboxylgruppen bezieht sich dabei auf die unmittelbare Faser Oberfläche.

[0011] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt die Konzentration der Carboxylgruppen höchstens $2,4 \text{ nmol/mm}^2$, insbesondere höchstens $2,0 \text{ nmol/mm}^2$, sogar höchstens $1,6 \text{ nmol/mm}^2$. Dadurch bleibt eine strukturelle Integrität des textilen Körpers sichergestellt. So könnten zwar radikale chemische Behandlungen der Aramid-Oberflächen möglicherweise durch radikale Kettenzerstörung der aromatischen Polyamidketten eine sehr hohe Anzahl von hydrophilen Gruppen schaffen, allerdings mit degenerativer Wirkung bis in die tieferen Schichten der Fasern und somit festigkeitszerstörend.

[0012] Bevorzugt liegt der textile Körper als Faser, Garn, Gewebe, Gelege, Gestricke oder Gewirke vor.

[0013] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt die Wassertropfen-Aufsaugzeit des textilen Körpers,

bestimmbar beispielsweise im WCA (Water Contact Angle) -Test weniger als 1,6 Sekunden, bevorzugt weniger als 1,2 Sekunden, besonders bevorzugt weniger als 0,8 Sekunden. Wie weiter unten noch erläutert wird, kann die Aufsaugzeit dabei so gering sein, dass sogar die eigentlich mit dem WCA-Test angestrebte Winkelmessung nicht mehr sinnvoll möglich ist.

[0014] Erfindungsgemäß wird dafür ein textiler Aramid-Körper mittels einer enzymatischen Behandlung, bevorzugt in Kombination mit einem Mediator als Elektronenüberträger derart modifiziert, dass oberflächennahe Amidbindungen der aromatischen Polyamidstruktur oxidativ gespalten sowie Carboxylgruppen generiert werden. Diese Generierung stellt eine schonende Generierung dar, mit der ein degeneratives Zersetzen des Aramid-Anteils des textilen Körpers in oberflächenfernen Bereichen vermieden und seine strukturelle Integrität allenfalls unmerklich beeinträchtigt wird. Die Erhöhung der Konzentration von Carboxylgruppen nahe bzw. an der Oberfläche des aromatischen-Polyamid-Anteils des textilen Körpers führt zu einer Hydrophilierung und somit zu einem höheren Angebot an funktionellen Gruppen für die Bindung mit beispielsweise Reaktivfarbstoffen oder Küpenfarbstoffen, wodurch eine bessere Färbbarkeit angestrebt wird.

[0015] Als für die enzymatische Behandlung besonders vorteilhaft haben sich Enzyme aus der Klasse der Oxidoreduktasen (E.C. 1) erwiesen. Insbesondere handelt es sich dabei um Laccasen (E.C. 1.10.3.2, Benzendiol/Sauerstoffoxidoreduktasen), beispielsweise um die "Trametes hirsuta Laccase" (ThL), hergestellt und aufgereinigt wie beschrieben in Almansa et al. "Influence of structure on dye degradation with laccase mediator systems" Biocatalysis and Biotransformation, vol. 22, no. 5-6, pp. 315-324, Jan. 2004. Als weitere Variante kämen auch Peroxidasen als Oxidoreduktase in Betracht.

[0016] Bevorzugt kommen zusätzlich Mediatoren zur Anwendung bzw. werden Enzym/Mediator-Kombinationen eingesetzt. Mediatoren sind niedermolekulare organische Verbindungen, die als Elektronenüberträger dienen und die Oxidation von komplexen Substraten ermöglichen, die typischerweise von einer bestimmten Enzymklasse (in diesem Fall Oxidoreduktasen) nicht oder nur teilweise oxidativ aufgespalten werden bzw. über ein zu hohes Redoxpotenzial verfügen, um vom Enzym allein oxidiert zu werden. Dabei wird mittels dem Fachmann bekannten Mechanismen der Mediator vom Enzym oxidiert und reagiert im oxidierten Zustand mit den Amidbindungen des aromatische Polyamide aufweisenden textilen Körpers, die er aufspaltet. Dabei wird insbesondere ein überwiegender Teil der Carboxylgruppen aus den aufgebrochenen Amidbindungen generiert. Weiters wird dabei der Mediator wieder zu seiner ursprünglichen Form reduziert und steht dem durch das Enzym angetriebenen Redox-Kreislauf wieder zur Verfügung.

[0017] Erfindungsgemäß werden Mediatoren eingesetzt, die über einen radikalischen Oxidationsmechanismus, bevorzugt über Nitroxyl-Radikale wirken. Besonders bevorzugt handelt es sich dabei um eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe 1-Hydroxybenzotriazol (HBT), N-Hydroxyphthalimid (HPI), 5-Hydroxyiminobarbitursäure (Violursäure, VLA) und N-Hydroxyacetanilid (NHA). Alternativ kann auch ein Mediator eingesetzt werden, der über einen ionischen Oxidationsmechanismus, bevorzugt über Oxo-Ammonium-Ionen, mit dem Substrat reagiert. Besonders bevorzugt handelt es sich dabei um 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy (TEMPO).

[0018] In einer zweckmäßigen Gestaltung erfolgt die Behandlung bzw. Inkubation des textilen Körpers mit dem Enzym bzw. der Enzym/Mediator-Kombination in wässriger Lösung. Beim Vorgang der Bildung von Carboxylgruppen ist somit H₂O vorhanden, welches zur Bildung der Carboxylgruppen beitragen kann und in entsprechender Menge bei dem Verfahren verbraucht wird.

[0019] Die Behandlung des textilen Körpers erfolgt in einem pH-Bereich zwischen 2 und 8, bevorzugt in einem pH-Bereich zwischen 3 und 7, besonders bevorzugt in einem pH-Bereich zwischen 3,3 und 5,5. Die Temperatur der Behandlungslösung während der Inkubation liegt in einem Bereich zwischen 20° und 70° C, bevorzugt zwischen 25° und 50° C.

[0020] Wie oben bereits erläutert, ist eine Aufrechterhaltung einer insbesondere möglichst gleichmäßigen strukturellen Integrität des textilen Körpers, insbesondere seines Aramid-Anteils von Bedeutung. Weiters ist im Rahmen der sanften Behandlung seiner übermäßigen Strukturschwächung entgegenzuwirken. Ein Einsatz von Proteasen hat sich diesbezüglich als eher weniger geeignet herausgestellt, wohl aufgrund deren ungleichen Wirkung auf stark und weniger stark kristalline Bereiche. Es wird daher bevorzugt, dass die Behandlung in Abwesenheit von Proteasen erfolgt.

[0021] Der textile Körper kann neben den aromatischen Polyamiden (bevorzugt meta- oder para-Aramide oder auch eine Kombination von beiden) auch andere Bestandteile wie beispielsweise polysaccharidische, bevorzugt cellulosische Materialien, besonders bevorzugt Viskose, insbesondere flammhemmende Viskose oder aliphatische Polyamide, bevorzugt Polyamid 6, Polyamid 5.6, Polyamid 4.10 oder Polyamid 6.6, oder Polyester (PET, PEF, PEEK), Polyketone oder Polyimide enthalten. Die Inkubation eines derartigen textilen Körpers aus verschiedenen Materialien bzw. Strukturen mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften mittels Enzymen bzw. einer Enzym/Mediator-Kombination ermöglicht beispielsweise im Falle eines Aramid/Viskose FR-Mischgewebes durch die Erhöhung der Konzentration der Carboxylgruppen an der Aramid-Oberfläche eine schonende Färbvorbehandlung mit anschließender Färbbarkeit durch Farbstoffe, die typischerweise für Viskose zur Anwendung kommen, aber ohne die erfindungsgemäße Vorbehandlung zum Färben von Aramiden ungeeignet wären.

[0022] In einer weiteren Ausführungsform wird Bekleidung, insbesondere Schutzbekleidung, beansprucht, die einen

zuvor beschriebenen textilen Körper enthält, beispielsweise ein zuvor beschriebenes Aramid/Viskose FR-Mischgewebe.

[0023] Die Erfindung wird nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1 (Inkubation mit ThL):

[0024] Ein Gewebe aus Aramid Twaron® T1014 Garn mit einem Garntiter von 1100 dtex, gezwirnt Z100 tpm, 94 EPDM (Enden per Dezimeter) sowie 100 Schussfäden per Dezimeter wurde in 20 mm x 20 mm große Stücke geschnitten und in drei aufeinanderfolgenden Waschschritten von möglichen Unreinheiten an der Gewebeoberfläche befreit. Im ersten Waschschriff wurde als Waschmedium eine Lösung von 5 g/L Triton-X100, im zweiten Waschschriff eine 100 mM (Millimol pro Liter) Na₂CO₃-Lösung und im dritten Waschschriff doppelt destilliertes Wasser verwendet. Jeder Schriff wurde für 30 Minuten bei 50° C und 130 rpm ausgeführt. Danach wurden die Gewebeabschnitte jeweils im Luftstrom getrocknet und in ein Gefäß mit Rühreinrichtung übergeführt, in dem der Gewebeabschnitt 24 Stunden bei 25°C in 100 mM Succinat-Pufferlösung (pH 3,5) mit 10 mM ThL inkubiert wurde. Nach der Inkubation wurde ein erneuter Waschkvorgang wie oben bereits beschrieben vorgenommen, wonach keine Laccase mehr auf der Oberfläche nachweisbar war. Die Bestimmung der Carboxylkonzentration am Gewebe mittels Toluidine Blue O- Verfahren und Wasserkontaktwinkelmessungen erfolgte nach den nachfolgend beschriebenen Verfahren.

Beispiel 2 (Inkubation mit ThL + HBT):

[0025] Die Durchführung erfolgte analog Beispiel 1, wobei der Gewebeabschnitt in 100 mM Succinat-Pufferlösung (pH 3,5) mit 10 mM ThL und zusätzlich 20 mM HBT als Mediator inkubiert wurde.

Beispiel 3 (Inkubation mit ThL + TEMPO):

[0026] Die Durchführung erfolgte analog Beispiel 1, wobei der Gewebeabschnitt in 100 mM Succinat-Pufferlösung (pH 3,5) mit 10 mM ThL und zusätzlich 20 mM TEMPO als Mediator inkubiert wurde.

Beispiel 4 (Inkubation mit ThL + VLA)

[0027] Die Durchführung erfolgte analog Beispiel 1, wobei der Gewebeabschnitt in 100 mM Succinat-Pufferlösung (pH 3,5) mit 10 mM ThL und zusätzlich 40 mM VLA als Mediator inkubiert wurde.

Beispiel 5 (Null-Referenz):

[0028] Die Durchführung erfolgte analog Beispiel 1, wobei der Gewebeabschnitt in 100 mM Succinat-Pufferlösung (pH 3,5) ohne Zugabe von ThL und ohne Zugabe eines Mediators inkubiert wurde.

Bestimmung des DoC mit der Toluidine Blue O-Methode

[0029] Die Konzentration von Carboxyl (DoC, Degree of Carboxylation) an der Oberfläche des Gewebes wurde mittels der Toluidine Blue O (TBO)- Methode (siehe S. Roediger et al., Anal. Chem. vol. 83, pp. 3379-3385, 2011) bestimmt. Die Inkubation der Probe erfolgte in 0,1% TBO-Lösung in Tris/HCl-Puffer (100 mM, pH 8,6) für 15 Minuten bei 50° C und 130 rpm (8 ml). Die Probe wurde danach fünfmal in Tris/HCl (100 mM, pH 8,6) für 5 Minuten gewaschen, bis die Waschlösung klar war. Die TBO enthaltende Probe wurde mit 10% SDS für 30 Minuten bei 50° C und 130 rpm gerührt, um das an den Carboxylgruppen anhaftende TBO freizusetzen. Von dieser Lösung wurde die Extinktion bei 625 nm und 23° C gemessen (spektrophotometrisch mit TECAN Infinite M200PRO). Der die Konzentration der Carboxylgruppen abbildende Grad der Carboxylierung (DoC) wurde mittels der nachfolgenden Formel berechnet:

$$\text{DoC} = (A * V) / (A_s * d * \epsilon)$$

A: Absorption bei 625 nm;

V: Volumen der Desorptionslösung [L]

A_s: Oberfläche [mm²]

d: Lichtweg [cm]

ϵ : Extinktionskoeffizient von TBO [54800 L mol⁻¹ cm⁻¹]

DoC: Grad der Carboxylierung [nmol/mm²]

[0030] A_s stellt dabei jenen Flächenanteil des textilen Körpers dar, der auf den Aramidanteil der Oberfläche zurückzuführen ist.

[0031] Als weiteres Verfahren zur Bestimmung der Hydrophilität einer Oberfläche und damit auch als Indikator zur Anzahl von polaren, insbesondere von Carboxylgruppen wurde die Benetzbarkeit bzw. die Bestimmung des Wasserkontaktwinkels (Water contact angle, WCA) angewendet. Die Gewebeproben wurden nach ihrer Inkubation, die laut den Ausführungsbeispielen durchgeführt wurde, vermessen.

[0032] Die Wasserkontaktwinkel-Messungen wurden mit dem Drop Shape Analysis System DSA 100 (Krüss GmbH, Deutschland) durchgeführt unter der Verwendung von doppelt destilliertem H₂O als Testflüssigkeit mit einer Tropfengröße von 5 μ L und einer Auftragsgeschwindigkeit von 60 U min⁻¹. Der Wasserkontaktwinkel wurde eine Sekunde nach dem Auftragen des Tropfens gemessen und die Daten mittels Videoaufnahme analysiert.

[0033] Weiters wurden zur Feststellung einer möglichen Schädigung der Oberflächen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren inkubierten textilen Körper rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen mit einem Hitachi TM3030 Rasterelektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und im "charge up reduction mode" durchgeführt.

[0034] Ein Vergleich der Ergebnisse der DoC-Messungen in der nachfolgenden Tabelle zeigt, dass durch die Inkubation des Aramid-Gewebes schon mit Laccase (ThL) allein eine spürbare Steigerung des DoC (im Vergleich mit einem unbehandelten Referenz-Gewebe) erzielt werden kann, die jedoch durch die zusätzliche Anwendung eines Mediators noch verdoppelt werden kann.

[0035] So wurde mit einer Kombination ThL/HBT das beste Resultat erzielt, nämlich eine Steigerung des DoC auf 0,91 nmol/mm² gegenüber einem unbehandelten Referenzgewebe (0,11 nmol/mm²). Im Vergleich zu ThL allein führte der zusätzliche Einsatz von HBT zu einer Verdoppelung des DoC. Auch die Enzym/Mediator-Kombinationen ThL/TEMPO sowie ThL/VLA ergaben eine starke Erhöhung der Zahl der oberflächennahen Carboxylgruppen, wenngleich diese auch geringer ausfiel als beim Einsatz des Mediators HBT.

Tabelle 1:

Probe	DoC (nmol/mm ²), gemessen nach der TBO-Methode
Beispiel 1	0,45 $\pm$ 0,05
Beispiel 2	0,91 $\pm$ 0,20
Beispiel 3	0,74 $\pm$ 0,06
Beispiel 4	0,54 $\pm$ 0,01
Beispiel 5 (Null-Referenz)	0,11 $\pm$ 0,01

[0036] Die WCA-Messung des Referenz-Aramidgewebes ergab einen Wasserkontaktwinkel von 53,5° $\pm$ 5,3° sowie eine Tropfen-Aufsaugzeit von 2 Sekunden. Für die mit ThL bzw. ThUMediator inkubierten Gewebeproben konnte kein Wasserkontaktwinkel bestimmt werden, da bei allen Proben der für die Messung applizierte Wassertropfen unmittelbar vom Gewebe aufgesaugt wurde, was für eine Hydrophilierung der Oberfläche der Proben spricht.

[0037] Rasterelektronische Untersuchungen der Geweboberflächen nach der Behandlung mit Laccase bzw. der Kombination Laccase-Mediator gemäß den Ausführungsbeispielen ergaben keine Veränderung der Faseroberfläche gegenüber der unbehandelten Referenzprobe. Dies zeigt, dass es durch das erfindungsgemäße Verfahren zu keiner mit dem Rasterelektronenmikroskop feststellbaren Schädigung der Geweboberfläche kommt.

[0038] Im Folgenden wird der Mechanismus zur Erhöhung der Konzentration der Carboxylgruppen nochmals weiter unter Referenz auf eine Sauerstoff-Verbrauchsmessung erläutert. Dazu wurde ein faseroptischer Sauerstoff-Sensor (Pyroscience, Aachen, Deutschland) herangezogen. In Anwesenheit von Sauerstoff wird eine Lumineszenz eines Indikator-Farbstoffs (hier bei 760-790 nm) durch einen Energietransfer unterdrückt, wobei die Überschussenergie auf die Sauerstoff-Moleküle übertragen wird. Das Maß an Unterdrückung entspricht dabei der Sauerstoffkonzentration in der Probe. Da ein bei der Messung festgestellter Sauerstoff-Verbrauch ein Anzeichen dafür darstellt, dass an den Aramidgewebe-Oberflächen Oxidationsvorgänge eingeleitet wurden, lässt sich mit diesem Verfahren eine auf einem Oxidationsvorgang beruhende Einwirkung feststellen.

[0039] So sinkt das Sauerstoff-Niveau für eine zu dem Beispiel 2 gehörige Probe (Puffer 100 mM, ThL 10 mM, HBT

20 mM, Aramidgewebe (70 mg) im zeitlichen Verlauf zunächst stark ab, sobald die Laccase ThL zugegeben wurde, und zwar deutlich stärker als bei einem Leervergleich (Beispiel 2, aber ohne Aramidgewebe-Substrat). Innerhalb der ersten drei Stunden wird ein maximaler Sauerstoff-Verbrauch registriert, nach etwa 8 Stunden verringert sich der Sauerstoff-Verbrauch bezüglich der Leer-Referenz. Eine weitere Vergleichsreferenz, bei der gegenüber Beispiel 2 neben dem Puffer und dem Aramidgewebe-Substrat nur der Mediator (HBT), nicht aber die Laccase (ThL) enthalten ist, lässt kein Absinken des Sauerstoff-Niveaus erkennen. Bei einer dritten Referenz, bei der im Vergleich zu Beispiel 2 neben dem Puffer und dem Aramidgewebe-Substrat der Mediator (HBT) nicht enthalten war, die Laccase (ThL) allerdings schon, war dagegen im Vergleich zu Beispiel 2 ein deutlich geringerer Abfall im Sauerstoff-Niveau festzustellen, der sich auch viel rascher wieder erholt hat.

[0040] Aus diesem Ergebnis lässt sich schließen, dass eine relevante Oxidationswirkung auf das Aramidgewebe-Substrat von den Mediator-Molekülen (HBT) bewirkt wird, die dabei einen anderen chemischen Oxidationszustand annehmen und dadurch alleine für weitere Oxidationswirkungen nicht mehr verfügbar sind, während die Laccase (ThL) alleine Oxidations-Mechanismen in diesem Umfang nicht bewirken kann. Die oxidative Wirkung der Laccase richtet sich auf die Mediator-Moleküle und bringt diese in Vervollständigung einer zyklischen Zustandsbewegungsänderung wieder in den Zustand zurück, in dem sie weitere Oxidationswirkung für das Aramidgewebe-Substrat bewirken können. Demnach stellt die Laccase einen Antrieb für die zyklische Änderung des Zustands des Mediators dar.

[0041] In ähnlicher Weise wurden vergleichende Sauerstoff-Messungen für ein anderes Beispiel mit VLA als Mediator anstelle von HBT als Mediator durchgeführt. Auch hier konnte festgestellt werden, dass bei der Leer-Referenz zwar ein Sauerstoff-Verbrauch feststellbar war, bedingt durch die Oxidation des Mediators durch die Laccase, während dagegen in Anwesenheit des Aramidgewebe-Substrats die oxidative Reaktion an den Faseroberflächen fortgesetzt wurde. Demnach erweist sich auch VLA als durchaus geeigneter Kandidat für die Oxidationswirkung.

[0042] Die Erfindung ist nicht auf die in den Ausführungsbeispielen einzeln gezeigten Merkmale eingeschränkt. Vielmehr können die Merkmale der nachfolgenden Ansprüche und der vorstehenden Beschreibung einzeln oder in Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Patentansprüche

1. Textiler Körper aufweisend aromatische Polyamide, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration von Carboxylgruppen an der Oberfläche der aromatischen Polyamide gemessen nach der Toluidine Blue O Methode (TBO) wenigstens 0,2 nmol/mm², bevorzugt wenigstens 0,4 nmol/mm², besonders bevorzugt wenigstens 0,6 nmol/mm² beträgt.
2. Textiler Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration von Carboxylgruppen an der Oberfläche der aromatischen Polyamide gemessen nach der Toluidine Blue O Methode (TBO) höchstens 2,4 nmol/mm², bevorzugt höchstens 2,0 nmol/mm², besonders bevorzugt höchstens 1,6 nmol/mm² beträgt.
3. Textiler Körper nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** er als Faser, Garn, Gewebe, Gelege, Gestricke oder Gewirke vorliegt.
4. Textiler Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** er polysaccharidische Materialien, bevorzugt aus Cellulose, besonders bevorzugt aus Viskose, insbesondere aus flammhemmender Viskose enthält.
5. Textiler Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** er aliphatische Polyamide, bevorzugt Polyamid 6, Polyamid 5.6, Polyamid 4.10 oder Polyamid 6.6, oder Polyimide enthält.
6. Textiler Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** er eine Wassertropfen-Aufsaugzeit, bestimmt gemäß dem WCA-Test, von weniger als 1,6 s, bevorzugt von weniger als 1,2 s, besonders bevorzugt von weniger als 0,8 s aufweist.
7. Textiler Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein insbesondere überwiegender Teil der Carboxylgruppen durch eine Oberflächenbehandlung mit einer unter Wirkung einer Oxidoreduktase, bevorzugt einer Laccase, erfolgten Oxidation oberflächennaher Amidbindungen der aromatischen Polyamide generiert ist.
8. Verfahren zur Bereitstellung eines textilen Körpers nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der aromatische Polyamide aufweisende textile Körper mit einer Oxidoreduktase, bevorzugt einer Laccase,

inkubiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Inkubation in Anwesenheit von Mediatoren als Elektronenüberträger erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** Mediatoren eingesetzt werden, die über einen radikalischen Oxidationsmechanismus, bevorzugt über Nitroxyl-Radikale wirken.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Mediatoren eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe 1-Hydroxybenzotriazol (HBT), N-Hydroxyphthalimid (HPI), 5-Hydroxyiminobarbitursäure (Violursäure, VLA) und N-Hydroxyacetanilid (NHA) zur Anwendung kommen.
12. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** Mediatoren eingesetzt werden, die über einen ionischen Oxidationsmechanismus, bevorzugt über Oxo-Ammonium-Ionen, wirken.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Mediator 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy (TEMPO) zur Anwendung kommt.
14. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 8 bis 13 zur Vorbehandlung eines aromatische Polyamide aufweisenden textilen Körpers vor einer chemischen Ausrüstung, insbesondere vor einer Färbebehandlung.
15. Bekleidung, insbesondere Schutzbekleidung, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen textilen Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 16 02 0353

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2005/121438 A2 (VALTION TEKNILLINEN [FI]; MIETTINEN-OINONEN ARJA [FI]; PUOLAKKA ARJA [] 22. Dezember 2005 (2005-12-22)	1-8,14, 15	INV. D06M16/00 D06P5/22
Y	* Seite 1, Zeile 22 - Zeile 25 * * Seite 2, Zeile 22 - Zeile 28 * * Seite 6, Zeile 22 - Zeile 27 * * Seite 8, Zeile 8 - Zeile 14 * * Seite 9, Zeile 19 - Zeile 26 * * Seite 11, Zeile 7 - Zeile 13 * * Seite 12, Zeile 11 - Zeile 31 * -----	9-13	ADD. D06M101/36
Y	JP 2003 247174 A (AICHI PREFECTURE; DAIWA KASEI KK) 5. September 2003 (2003-09-05) * Zusammenfassung * * Absatz [0004] * * Absatz [0025] * * Absatz [0038] * * Beispiel 2 * * Ansprüche 1,3,9,10 * -----	9-13	
A	WO 2010/116041 A1 (VALTION TEKNILLINEN [FI]; PERE JAAKKO [FI]; VARTIAINEN JARI [FI]; MIKK) 14. Oktober 2010 (2010-10-14) * Beispiel 4 * -----	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) D06M D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 21. März 2017	Prüfer Fiocco, Marco
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 16 02 0353

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-03-2017

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	WO 2005121438	A2	22-12-2005	CN	1965124 A	16-05-2007
				EP	1761670 A2	14-03-2007
				FI	20040805 A	12-12-2005
15				US	2008289120 A1	27-11-2008
				WO	2005121438 A2	22-12-2005

	JP 2003247174	A	05-09-2003	JP	3673970 B2	20-07-2005
				JP	2003247174 A	05-09-2003
20	-----					
	WO 2010116041	A1	14-10-2010	KEINE		

25						
30						
35						
40						
45						
50						
55						

EPO FORM P0461

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- KR 100762851 B1 [0004]
- EP 2633105 B1 [0007]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Applications of Dyes. **M. CLARK**. Handbook of Textile and Industrial Dyeing. Woodhead Publishing Limited, 2011, vol. 2 [0006]
- **ALMANSA et al.** Influence of structure on dye degradation with laccase mediator systems. *Biocatalysis and Biotransformation*, Januar 2004, vol. 22 (5-6), 315-324 [0015]
- **S. ROEDIGER**. *Anal. Chem.*, 2011, vol. 83, 3379-3385 [0029]